

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

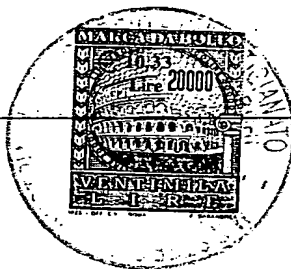
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



09/830841

**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



REC'D 23 DEC 1999

WIPO

PCT

EP 99/8388

INV. IND.

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per .....

N. MI98 A 002411

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

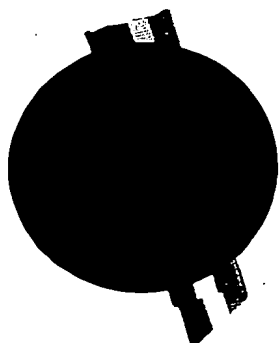
Roma, li 16 NOV. 1999

IL REGGENTE

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

D.ssa Paola DI CINTIO

*Paola Di Cintio*



PCT/EP 99 / 0 8 7 8 8

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
 UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA  
 DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA s.r.l.  
 Residenza VIA CORNAGGIA, 10 - MILANO - codice 1 1 1 5 7 4 1 0 1 5 7  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome MARCHESI MARIA LUISA cod. fiscale 1 1 1 5 7 4 1 0 1 5 7  
 denominazione studio di appartenenza GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA s.r.l.  
 via F. MARITANO n. 26 città S. DONATO M. SE cap 20097 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

VEDI SOPRA  
 via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

G02B

gruppo/sottogruppo

"COMPOSIZIONE LIQUIDA POLIMERIZZABILE IN VETRI ORGANICI DOTATI DI BUONE PROPRIETÀ OTTICHE E FISICO-MECCANICHE"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) RENZI Fiorenzo 3) FORESTIERI Roberto  
 2) BENDANDI Andrea 4) NODARI Nereo

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) <u>NESSUNA</u>				
2) _____				

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV	n. pag.	contenuto
Doc. 1)	<u>2</u>	<u>PROV</u>	<u>31</u>	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....
Doc. 2)	<u>0</u>	<u>PROV</u>	<u>00</u>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....
Doc. 3)	<u>1</u>	<u>RIS</u>		lettera d'incarico, procura a ricevere atti e documenti .....
Doc. 4)	<u>1</u>	<u>RIS</u>		designazione inventore .....
Doc. 5)	<u>0</u>	<u>RIS</u>		documenti di priorità con traduzione in italiano .....
Doc. 6)	<u>0</u>	<u>RIS</u>		autorizzazione o atto di cessione .....
Doc. 7)	<u>0</u>			nominativo completo del richiedente .....

8) attestati di versamento, totale lire 565.000/ (Cinquecentosessantacinquemila) obbligatorio

COMPILATO IL 06 11 1998 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) IL MANDATARIO D.s.a MARIA LUISA

CONTINUA SI/NO NO MARCHESI Maria Luisa Marchesi

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI98A 002411 Reg. A

L'anno millenovecento NOVANTOTTO, il giorno SEI, del mese di NOVEMBRE

il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredate di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

CORTONEGI MAURIZIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA

M198A0024

REG. A

DATA DI DEPOSITO

DATA DI RILASCIO

NUMERO BREVETTO

A. RICHIEDENTE (I)

GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA s.r.l.

Denominazione

VIA CORNAGGIA, 10 - MILANO -

Residenza

D. TITOLO

"COMPOSIZIONE LIQUIDA POLIMERIZZABILE IN VETRI ORGANICI DOTATI DI  
BUONE PROPRIETA' OTTICHE E FISICO-MECCANICHE"

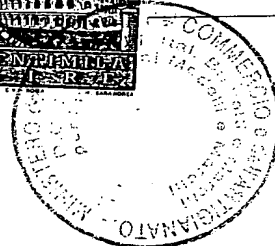
Classe proposta (sez./cl./scl) G02B

(gruppo/sottogruppo) / /

L. RIASSUNTO

Composizione liquida polimerizzabile, per via radicalica con contenuta contrazione di volume, in vetri organici, comprendente il prodotto ottenuto dalla transesterificazione di un diallilcarbonato (A) con una miscela di uno o più dioli (B) alifatici, lineari o ramificati, contenenti da tre a dieci atomi di carbonio nella molecola con un poliolo (C) alifatico, lineare o ramificato, contenente da quattro a venti atomi di carbonio e da tre a sei gruppi idrossilici nella molecola. Nella suddetta composizione liquida polimerizzabile il rapporto molare  $A/(B+C)$  è compreso tra 2/1 e 5/1 e la quantità di (C) nella miscela (B+C) è pari od inferiore a 25% in peso sul totale di detta miscela.

M. DISEGNO



25.1.99

lu

«COMPOSIZIONE LIQUIDA POLIMERIZZABILE IN VETRI  
ORGANICI DOTATI DI BUONE PROPRIETA' OTTICHE E  
FISICO-MECCANICHE»

GREAT LAKES CHEMICAL ITALIA S.r.l.

Via Cornaggia, 10 - Milano -

\* \* \* \* \*

MI98A002411

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda una composizione liquida polimerizzabile in vetri organici.

06 NOV. 1998

Più in particolare, la presente invenzione riguarda una composizione liquida polimerizzabile, per via radicalica con contenuta contrazione di volume, in vetri organici dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche, comprendente il prodotto ottenuto dalla transesterificazione di un diallil carbonato (A) con una miscela di uno o più dioli (B) con un poliolo (C).

Ulteriore oggetto della presente invenzione sono i vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione di detta composizione.

Infine, ulteriore oggetto della presente invenzione sono i manufatti ottenuti a partire da detta composizione quali, ad esempio, lenti oftalmiche ed filtri solari, schermi protettivi, oblò di visualizzazione, collettori e pannelli solari e fotovol-

taici, substrati per dischi ottici, pannelli per "displays" e videoterminali.

Nel settore dei vetri organici ad elevata trasparenza, quelli ottenuti dalla polimerizzazione del bis(allil carbonato) del glicole dietilenico

---

presentano un notevole interesse commerciale nella produzione di lastre e lenti oftalmiche e di sicurezza grazie alle loro peculiari caratteristiche meccaniche e di resistenza all'invecchiamento come descritto, ad esempio, da F. Strain, in: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", First Edition, Dekker Inc., New York, Vol. 11, pg. 452 e seguenti; ed in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (1964), Vol. 1, pg. 799 e seguenti, Interscience Publishers, New York.

Tuttavia, l'impiego del bis(allil carbonato) del glicole dietilenico presenta alcuni inconvenienti che ne limitano e, talvolta, ne precludono l'utilizzo in alcuni settori applicativi.

Ad esempio, la contrazione di volume che accompagna la reazione di polimerizzazione del bis (allil carbonato) in presenza di iniziatori perossidici, rende difficoltosa la preparazione di lenti ad elevato potere. La resistenza all'abrasione dei vetri organici così ottenuti, pur essendo nettamente

25.1.99

Lee

superiore a quelli degli altri vetri organici noti, non può ancora essere considerata come ottimale: a riprova di questo è il fatto che, usualmente, si ricorre all'applicazione superficiale di rivestimenti ("coatings") antigraffio su detti vetri organici.

Anche la resistenza all'impatto dei suddetti vetri organici, anche se di valore tale da superare le prove previste dalle normative vigenti nel settore ottico, non può ancora essere considerata ottimale.

Allo scopo di superare tali inconvenienti e migliorare alcune delle più importanti caratteristiche dei vetri organici, sono state descritte numerose composizioni polimerizzabili in vetri organici.

Ad esempio, nel brevetto USA 4,812,545, vengono descritte composizioni liquide polimerizzabili in vetri organici comprendenti il tris(allil carbonato) del tris(idrossietil)isocianurato ed il bis(allil carbonato) del glicole dietilenico monomero ed oligomero, aventi un migliore contrazione di volume durante la polimerizzazione ed una migliore resistenza all'impatto.

Nel brevetto USA 4,713,433 vengono invece de-

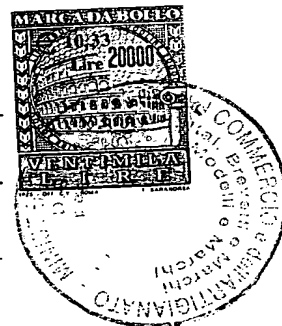




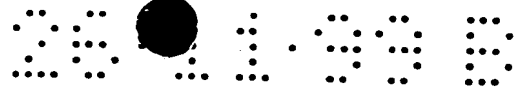
Lu

scritte composizioni liquide polimerizzabili in vetri organici comprendenti un bis(allil carbonato) oligomerico ed un comonomero dotato di almeno quattro gruppi allilici terminali in grado di dare vetri organici aventi una migliore resistenza alla abrasione.

Infine, nel brevetto USA 4,970,293 vengono descritte composizioni liquide polimerizzabili in vetri organici comprendenti il prodotto di reazione di un diallil carbonato con miscele di un diolo ed un poliolo contenente da tre a sei gruppi ossidrilici per molecola. Tuttavia, dette composizioni, se da un lato presentano effettivamente un miglioramento di alcune specifiche caratteristiche dei vetri organici ottenuti dalla loro polimerizzazione, dall'altro presentano altre caratteristiche peggiorate rispetto ai vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione del solo bis(allil carbonato) del glicole dietilenico.



Tuttavia, come già detto sopra, i vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione del solo bis(allil carbonato) del glicole dietilenico presentano alcuni inconvenienti: ad esempio, sovente, hanno valori di indice di giallo superiori a quelli normalmente accettati, e/o valori dell'indice di



*Lee*

rifrazione, e/o valori di resistenza all'impatto, e/o valori di tingibilità, inaccettabili. Di conseguenza, il bis(allil carbonato) del glicole dietilenico non può essere utilizzato da solo ma deve essere utilizzato, come già detto sopra, in miscela

---

con altri comonomeri che, però, danno altri inconvenienti.

A questo proposito, basti ricordare che i vetri organici ottenuti come descritto nel brevetto USA 4,970,293 sopra citato, sono particolarmente utili in schermi protettivi (ad esempio, per saldatori), in oblò di visualizzazione (ad esempio, in altoforni), in finestrature nel settore dei trasporti e civile, in lenti per fanaleria, in collettori e pannelli solari e fotovoltaici, in substrati per dischi ottici ed in pannelli per "displays" ma non possono essere utilizzati per lenti ottiche in quanto hanno un elevato indice di giallo, una scarsa resistenza all'urto, una scarsa tingibilità.

La Richiedente ha ora trovato una composizione liquida facilmente polimerizzabile, per via radicalica con contenuta contrazione di volume, in vetri organici dotati di buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche, in grado di superare gli inconvenienti della tecnica nota sopra descritti.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione una composizione liquida polimerizzabile, per via radicalica con contenuta contrazione di volume, in vetri organici, comprendente il prodotto ottenuto dalla transesterificazione di un diallil-

---

carbonato (A) con una miscela di uno o più dioli (B) alifatici, lineari o ramificati, contenenti da tre a dieci atomi di carbonio nella molecola con un poliolo (C) alifatico, lineare o ramificato, contenente da quattro a venti atomi di carbonio e da tre a sei gruppi idrossilici nella molecola.

Nella composizione liquida oggetto della presente invenzione, il rapporto molare  $A/(B+C)$  è compreso tra 2/1 e 5/1 e la quantità di (C) nella miscela (B+C) è pari od inferiore a 25% in peso sul totale di detta miscela (B+C).

Preferibilmente, nella composizione liquida polimerizzabile oggetto della presente invenzione, il rapporto molare  $A/(B+C)$  è compreso tra 2,5/1 e 4/1 e la quantità di (C) nella miscela (B+C) è compresa tra il 5% in peso ed il 20% in peso sul totale di detta miscela (B+C).

Dioli (B) utili allo scopo della presente invenzione, come già detto sopra, sono i dioli alifatici, lineari o ramificati, contenenti da tre a

25.1.99

Lu

dieci atomi di carbonio nella molecola.

Esempi specifici di dioli (B) utili allo scopo della presente invenzione sono: glicole dietilenico, glicole trietilenico, glicole tetraetilenico, 1,4-butandiolo, 1,6-esandiolo, 1,3-propandiolo, neopentilglicole, dipropilenglicole, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiolo, ecc.

Dioli preferiti allo scopo della presente invenzione sono il glicole dietilenico ed il neopentilglicole.

Polioli (C) utili allo scopo della presente invenzione, come già detto sopra, sono i polioli alifatici, lineari o ramificati, contenenti da quattro a venti atomi di carbonio e da tre a sei gruppi idrossilici nella molecola.

Esempi specifici di polioli (C) utili allo scopo della presente invenzione sono: pentaeritrite trimetilolpropano, dipentaeritrite, ditrimetilolpropano, tris(idrossietil)isocianurato, ecc.

Polioli preferiti allo scopo della presente invenzione sono la pentaeritrite ed il trimetilolpropano.

La composizione liquida polimerizzabile oggetto della presente invenzione è ottenuta a partire dal diallil carbonato (A) e dalla miscela (B+C) operan-



Lee

do in condizioni di transesterificazione. Più in particolare si opera ponendo a contatto i reagenti, nelle proporzioni sopra indicate, e facendo reagire gli stessi a temperatura compresa tra 80°C e 160°C, preferibilmente tra 90°C e 130°C, in presenza di un catalizzatore di tipo alcalino, eliminando continuamente l'alcool allilico che si forma quale sottoprodotto della reazione.

Catalizzatori di tipo alcalino utili allo scopo della presente invenzione sono: idrossidi, carbonati ed alcolati di metalli alcalini, basi organiche, resine a scambio ionico basiche.

Esempi specifici di catalizzatori di tipo alcalino utili allo scopo della presente invenzione sono: idrossido di sodio, carbonato di sodio, metilato di sodio.

Il catalizzatore viene convenientemente utilizzato in quantità pari ad almeno 1 ppm (parti per milione in peso) rispetto alla somma dei pesi dei componenti (B+C) e, preferibilmente, in quantità compresa tra lo 0,01% e lo 0,3% in peso.

La suddetta reazione di transesterificazione viene convenientemente condotta ad una pressione tale da portare il sistema all'ebollizione alla temperatura di lavoro prescelta, in modo da favori-



26.1.1958

Lu

re l'eliminazione dell'alcool allilico dalla miscela di reazione: ad esempio, valori di pressione compresi tra 60 mbar e 1030 mbar, preferibilmente tra 60 mbar e 500 mbar, sono adatti allo scopo.

Operando alle condizioni sopra descritte, i tempi di reazione sono, generalmente, compresi tra 0,5 ore e 20 ore, preferibilmente tra 0,5 ore e 3 ore.

Dopo raffreddamento, la suddetta miscela di reazione viene lavata con acqua per asportare le piccole quantità di catalizzatore residuo e, dopo smiscelazione e separazione della fase acquosa, si procede eliminando per distillazione il diallil carbonato non reagito, riscaldando fino a temperature dell'ordine di 130°C, sotto una pressione decrescente con valori finali compresi tra 0,1 mbar e 20 mbar, preferibilmente tra 0,5 mbar e 2 mbar, ottenendosi, come residuo, la composizione desiderata.

La composizione così ottenuta viene infine sottoposta a filtrazione previo eventuale trattamento con carbone attivo.

La composizione oggetto della presente invenzione è liquida a temperatura ambiente e presenta valori di viscosità compresi tra 15 cts e 300 cts e

valori di densità compresi tra 1,1 g/ml e 1,3 g/ml.

La composizione liquida polimerizzabile oggetto della presente invenzione è una miscela complessa che contiene allil carbonati del componente (B) e del componente (C), in forma monomerica ed oligome-

rica, nonché allilcarbonati oligomerici misti di detti composti (B) e (C), le quantità relative di detti costituenti la presente composizione dipendendo principalmente dai rapporti prescelti dei reagenti (A), (B) e (C).

La suddetta composizione può essere trasformata in vetri organici, tramite polimerizzazione radicalica, attraverso l'usuale tecnica del "casting".

A tale scopo, a detta composizione, vengono aggiunti uno o più iniziatori di polimerizzazione, solubili nella composizione stessa ed in grado di generare radicali liberi in un ambito di temperature comprese tra 30°C e 120°C.

Una classe di iniziatori di polimerizzazione utili allo scopo della presente invenzione è quella dei perossidi.

Esempi preferiti di perossidi utili allo scopo della presente invenzione sono: dicicloesilperossidicarbonato, diisopropilperossidicarbonato, dibenzoilperossido, di-s-butyl-perossidicarbonato, s-

25.1.99

Lee

butil-cicloesilperossidicarbonato, ecc.

Altri perossidi utili allo scopo della presente invenzione sono i perchetali.

Esempi preferiti di perchetali utili allo scopo della presente invenzione sono: 1,1-di-(t-butilperossi)-cicloesano, 1,1-di-(t-butilperossi)-3,3,5-trimetil-cicloesano, 1,1-di-(t-amilperossi)-cicloesano, 1,1-di-(t-butilperossi)-2-metilcicloesano, 1,1-di-(t-amilperossi)-2-metilcicloesano, ecc.

La quantità di iniziatore utilizzata può, generalmente, variare in un intervallo da 1 a 6 parti in peso per ogni 100 parti in peso della composizione oggetto della presente invenzione.

La composizione oggetto della presente invenzione può eventualmente contenere uno o più additivi convenzionali quali, ad esempio, stabilizzanti all'ossidazione, alla luce ed al calore, lubrificanti, coloranti, pigmenti, assorbenti la luce ultravioletta ("UV-absorbers"), assorbenti le radiazioni infrarosse ("IR-absorbers"), e simili, in quantità totale comunque non superiore ad 1 parte in peso per ogni 100 parti in peso delle composizioni stesse.

Esempi di additivi utili allo scopo della pre-





Lu

sente invenzione sono: fenoli stericamente impediti, ammine stericamente impediti, benzofenoni, benzotriazoli, fosfiti e fosfoniti organici, ecc.

La composizione oggetto della presente invenzione contenente l'iniziatore di polimerizzazione ed, eventualmente, uno o più additivi scelti tra quelli sopra menzionati, viene trasformata nei relativi vetri organici operando a temperatura compresa tra 30°C e 120°C, con tempi di polimerizzazione che possono generalmente variare tra 1 ora e 100 ore.

Durante la polimerizzazione si verificano fenomeni di contenuta contrazione di volume ed i vetri organici così ottenuti presentano buone proprietà ottiche e fisico-meccaniche.

Detti vetri organici sono particolarmente utili nella produzione di lenti oftalmiche e filtri solari, di schermi protettivi, di oblò di visualizzazione, di collettori e pannelli solari e fotovoltaici, di substrati per dischi ottici, di pannelli per "displays" e di videotermini: detti manufatti risultano quindi essere ulteriore oggetto della presente invenzione.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, ven-



28 11 99 8

*Lee*

gono di seguito riportati alcuni esempi illustrati-  
vi da non ritenersi in alcun modo limitativi della  
portata dell'invenzione stessa.

Negli esempi seguenti vengono preparate compo-  
sizioni liquide polimerizzabili facendo reagire, in  
condizioni di transesterificazione, il diallil car-  
bonato (A) ed una miscela dei composti (B) e (C).

Il diolo (B) utilizzato negli esempi è il gli-  
cole dietilenico (DEG).

Il poliololo (C) utilizzato negli esempi è la  
pentaeritrite (PE).

Alle composizioni liquide così ottenute viene  
aggiunto dicicloesilperossidicarbonato (CHPC) in  
qualità di iniziatore di polimerizzazione, in quan-  
tità pari a 5% in peso rispetto al peso della com-  
posizione.

Le composizioni contenenti l'iniziatore di po-  
limerizzazione vengono trasformate, tramite polime-  
rizzazione, in lastre piane o lenti neutre, median-  
te la tecnica del "casting". Operando secondo detta  
tecnica, le composizioni liquide contenenti  
l'iniziatore di polimerizzazione, vengono versate  
nella cavità di uno stampo costituito da due ele-  
menti di vetro ed avente una guarnizione distanzia-  
trice in polivinilcloruro plastificato, in copoli-

mero etilene-vinilacetato (EVA), in polietilene a bassa densità (LDPE), od in altro materiale idoneo, compatibilmente con le condizioni di lavorazione.

Le composizioni liquide vengono quindi sottoposte a polimerizzazione mediante trattamento termico in una stufa a circolazione forzata, con innalzamento graduale della temperatura da 35°C ad 80°C in venti ore.

Al termine del suddetto trattamento, gli stampi vengono aperti e si recuperano i polimerizzati che vengono mantenuti a 110°C per un'ora allo scopo di completare la reazione di polimerizzazione e di conferire stabilità dimensionale al manufatto.

Sulle lastre così ottenute vengono determinate le seguenti caratteristiche:

(a) Caratteristiche ottiche

- Indice di rifrazione ( $n_D^{20}$ ): misurato con rifrattometro Abbe (ASTM D-542).
- Indice di giallo (YI) (ASTM D-1925) definito come:

$$YI = \frac{100}{Y} (1,277X - 1,06Z)$$

determinato con spettrofotometro Macbeth 1500 Plus.

(b) Caratteristiche fisiche e meccaniche

28.1.99

Lui

- Densità: determinata con bilancia idrostatica alla temperatura di 20°C (ASTM D-792).
- Contrazione di volume in polimerizzazione ("shrinkage") calcolata con la seguente formula:

---


$$\% \text{ shrinkage} = \frac{(\text{densità polimero} - \text{densità monomero})}{(\text{densità polimero})} \times 100.$$

- Durezza Rockwell (M) misurata con durometro Rockwell (ASTM D-785).
- Resistenza all'urto Izod senza intaglio (ASTM D-256 modificato).

(c) Caratteristiche termiche

- Temperatura di deflessione sotto carico 1,82 Mpa (HDT) (ASTM D-648).

(d) Resistenza all'abrasione

Per valutare la resistenza all'abrasione viene utilizzato il Sutherland rub tester. La prova consiste nell'effettuare 50 passaggi con un cuscinetto di lana d'acciaio tipo 2/0 caricato con un peso di 2 kg su di una lente campione neutra.

Il grado di abrasione prodotto viene valutato mediante la misura dell'incremento di Haze % (% di luce trasmessa in forma diffusa sulla totale trasmessa) conseguente ai graffi prodotti sulla superficie della lente.

26.1.99 9

(e) Tingibilità

Dagli esempi sotto riportati risulta chiaramente che le composizioni oggetto della presente invenzione, oltre a presentare una ridotta contrazione di volume in polimerizzazione, permettono di ottenere vetri organici aventi caratteristiche migliorate rispetto ai vetri organici dell'arte nota:

25.11.99 LLL

- indice di rifrazione uguale a quello dei vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione del bis(allil carbonato) del glicole dietilenico da solo (questo permette l'utilizzo degli stessi stampi in vetro con conseguente riduzione dei costi di investimento);
- ridotto indice di giallo;
- elevata resistenza all'urto;
- elevata resistenza all'abrasione;
- buona tingibilità.

#### ESEMPIO 1

In un pallone incamiciato, a tre colli, munito di termometro ed agitatore magnetico e sormontato da una colonna di distillazione con 10 piatti forati aventi un diametro di 30 mm, vengono caricati:

- pentaeritrite (PE): 34,5 g (0,25 moli);
- glicole dietilenico (DEG): 223 g (2,10 moli);
- diallil carbonato (DAC): 1000 g (7,04 moli);
- soluzione al 20% in peso di metilato di sodio in metanolo (1,20 ml).

La reazione viene condotta per 3 ore ad una temperatura di 83°C-120°C e ad una pressione decrescente da 190 mbar a 130 mbar, distillando l'alcool allilico mano a mano che si forma (totale 346 ml; purezza > 99,0%).



Dopo raffreddamento la miscela di reazione viene lavata con due porzioni, da 500 ml ciascuna, di acqua distillata.

Il diallil carbonato in eccesso viene distillato ad una pressione di circa 1 mbar, operando a temperatura crescente fino a 130°C: il prodotto ottenuto viene filtrato con membrana da 0,45 µm.

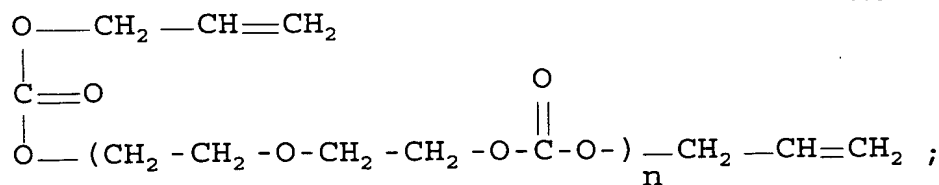
Si ottengono così 525 g di un prodotto liquido aventi le seguenti caratteristiche:

- viscosità (25°C): 75 cst;
- densità (20°C): 1,192 g/ml;
- indice di rifrazione ( $n_D^{20}$ ): 1,461;
- colore APHA: 5.

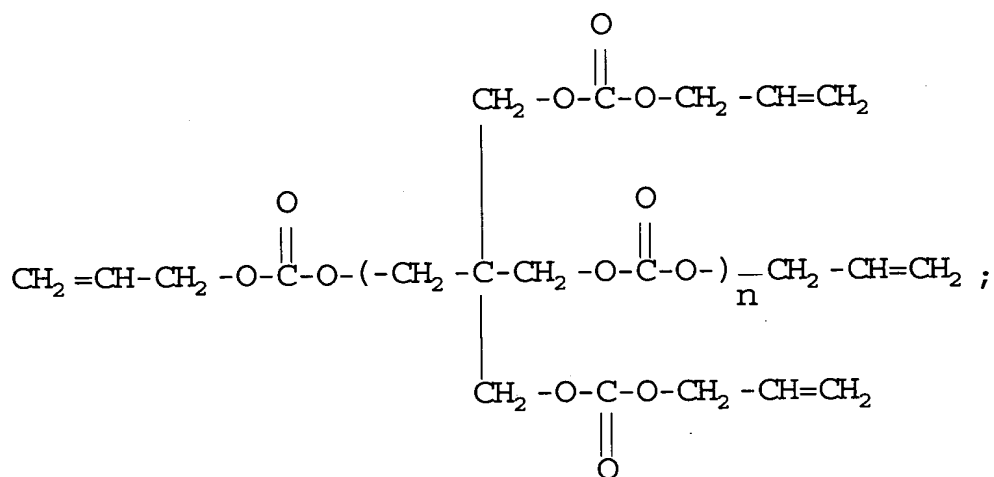
Il suddetto prodotto è una miscela di monomero ed oligomeri del bis(allil carbonato) del glicole dietilenico, di monomero ed oligomeri del tetra-kis(allil carbonato) della pentaeritrite, e di allil carbonati misti, avente la seguente composizione determinata tramite cromatografia liquida su colonna (HPLC; ELDS detector):

- 80% in peso di bis(allil carbonato) del glicole dietilenico, monomero ( $n = 1$ ) ed oligomeri ( $n > 1$ ), avente formula:
- 
-

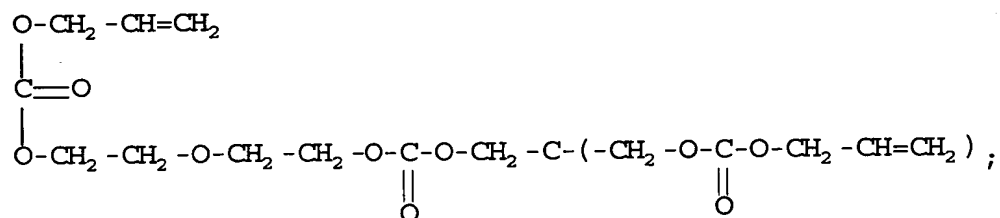
Lu



- 3% in peso di tetrakis(allil carbonato) della pentaeritrite, monomero (n = 1) ed oligomeri (n > 1), avente formula:



- 12% in peso dell'allil carbonato misto avente formula:



la percentuale rimanente essendo essenzialmente costituita dagli oligomeri superiori della specie precedente.

La suddetta composizione, dopo aggiunta di dicicloesilperossidicarbonato (CHPC; 5% in peso nella composizione), viene sottoposta a polimerizzazione



Lee

25.10.99

operando come precedentemente descritto e, sulla  
composizione indurita, vengono determinate le ca-  
ratteristiche riportate in Tabella 1.

In detta Tabella 1 vengono riportate, a scopo  
comparativo, le proprietà della composizione otte-  
nuta dalla polimerizzazione del bis(allil carbona-  
to) del glicole dietilenico da solo e della compo-  
sizione ottenuta per polimerizzazione della compo-  
sizione liquida descritta nell'Esempio 3 del bre-  
vetto USA 4,970,293: ovviamente, le condizioni di  
polimerizzazione sono le stesse utilizzate per la  
composizione sopra descritta oggetto della presente  
invenzione.

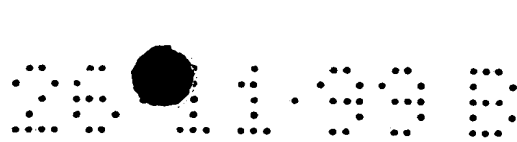
L'indice di giallo (YI) viene determinato su un  
campione avente spessore di 5 mm ed addizionato con  
2-idrossi-4-metossi-benzofenone (0,1%).

-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----  
-----



TABELLA 1

	Composizione Esempio No. 1	Bis(allil carbonato) del glicole dietilenico	Composizione Esempio No. 3 di USA 4,970,293
Densità (20°C)	1,328	1,311	1,333
Shrinkage (%)	10,2	12,1	10,5
Indice di rifrazione ( $n_D^{20}$ )	1,500	1,500	1,502
Indice di giallo (YI)	1,6	1,7	2,9
Durezza Rockwell (M)	100	98	116
Resistenza urto Izod senza intaglio (KJ/m <sup>2</sup> )	30	25	14
HDT (°C)	61	62	143
Resistenza abrasione Sutherland (Haze%)	0,4	1,0	0,2
Tingibilità (Y)	42,9	38,3	76,2



Lili



Lu

ESEMPIO 2

Operando secondo quanto descritto nell'Esempio 1 vengono preparate le seguenti composizioni No. 2, No. 3 e No. 4, facendo reagire il diallil carbonato (DAC) con miscele di pentaeritrite (PE) e glicole dietilenico (DEG), in vari rapporti molari DAC/(PE + DEG), come indicato in Tabella 2.

In detta Tabella 2 vengono anche riportate le caratteristiche di viscosità (cst; 25°C), densità (g/ml; 20°C), ed indice di rifrazione ( $n_D^{20}$ ) delle composizioni liquide polimerizzabili ottenute.

TABELLA 2

Composizione No.		2	3	4
Miscela	PE (% peso)	11,6	12	11
	DEG (% peso)	88,4	88	89
DAC/(PE + DEG)		2,7/1	3,2/1	3,4/1
Viscosità (cst; 25°C)		92,3	61	56
Densità (g/ml; 20°C)		1,194	1,190	1,187
$n_D^{20}$		1,461	1,460	1,459

Le suddette composizioni, dopo aggiunta di di-cicloesilperossidicarbonato (CHPC; 5% in peso nella composizione), vengono sottoposte a polimerizzazione operando come precedentemente descritto e sulle composizioni indurite vengono determinate le caratteristiche riportate in Tabella 3.

Lili

[illegible]

TABELLA 3

	Composizione No. 2	Composizione No. 3	Composizione No. 4
Densità (20°C)	1,326	1,325	1,350
Shrinkage (%)	9,9	10,2	10,4
Indice di rifrazione ( $n_D^{20}$ )	1,499	1,500	1,500
Indice di giallo (YI)	1,6	1,6	1,7
Durezza Rockwell (M)	95	95	100
Resistenza urto Izod senza intaglio (KJ/m <sup>2</sup> )	39	34	42
HDT (°C)	-	60	61
Resistenza abrasione Sutherland (Haze%)	0,4	0,35	0,45
Tingibilità (Y)	39,8	41,8	40,2



25.11.99

ku

RIVENDICAZIONI

1. Composizione liquida polimerizzabile, per via radicalica con contenuta contrazione di volume, in vetri organici, comprendenti il prodotto ottenuto dalla transesterificazione di un diallilcarbonato (A) con una miscela di uno o più dioli (B) alifatici, lineari o ramificati, contenenti da tre a dieci atomi di carbonio nella molecola con un poliolo (C) alifatico, lineare o ramificato, contenente da quattro a venti atomi di carbonio e da tre a sei gruppi idrossilici nella molecola.
2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il rapporto molare  $A/(B+C)$  è compreso tra 2/1 e 5/1 e la quantità di (C) nella miscela (B+C) è pari od inferiore a 25% in peso sul peso di detta miscela (B+C).
3. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui il rapporto molare  $A/(B+C)$  è compreso tra 2,5/1 e 4/1 e la quantità di (C) nella miscela (B+C) è compresa tra il 5% in peso ed il 20% in peso sul peso di detta miscela (B+C).
4. Composizione secondo la rivendicazione 1, 2 o 3, in cui i dioli (B) sono: glicole dietilenico, glicole trietilenico, glicole tetraetilenico,



5. Composizione secondo la rivendicazione 4, in cui i dioli sono il glicole dietilenico ed il neopentilglicole.
6. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i polioli (C) sono: pentaeritrite, trimetilolpropano, dipentaeritrite, ditrimetilolpropano, tris(idrossietil)isocianurato.
7. Composizione secondo la rivendicazione 6, in cui i polioli sono la pentaeritrite ed il trimetilolpropano.
8. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, ottenuta a partire dal diallil carbonato (A) e dalla miscela (B+C) operando in condizioni di transesterificazione, a temperatura compresa tra 80°C e 160°C, in presenza di un catalizzatore di tipo alcalino, eliminando continuamente l'alcool allilico che si forma quale sottoprodotto della reazione.
9. Composizione secondo la rivendicazione 8 in cui la transesterificazione è condotta a temperatura compresa tra 90°C e 130°C, ed il catalizza-

6. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i polioli (C) sono: pentaeritrite, trimetilolpropano, dipentaeritrite, ditrimetilolpropano, tris(idrossietil)isocianurato.

7. Composizione secondo la rivendicazione 6, in cui i polioli sono la pentaeritrite ed il trimetilolpropano.

8. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, ottenuta a partire dal diallil carbonato (A) e dalla miscela (B+C) operando in condizioni di transesterificazione, a temperatura compresa tra 80°C e 160°C, in presenza di un catalizzatore di tipo alcalino, eliminando continuamente l'alcool allilico che si forma quale sottoprodotto della reazione.

9. Composizione secondo la rivendicazione 8 in cui la transesterificazione è condotta a temperatura compresa tra 90°C e 130°C, ed il catalizza-

tore di tipo alcalino è scelto tra: idrossidi, carbonati ed alcolati di metalli alcalini, basi organiche, resine a scambio ionico basiche.

10. Composizione secondo la rivendicazione 9, in cui il catalizzatore di tipo alcalino è scelto tra: idrossido di sodio, carbonato di sodio, metilato di sodio.
11. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 10, in cui il catalizzatore viene utilizzato in quantità pari ad almeno 1 ppm (parti per milione in peso) rispetto alla somma dei pesi dei componenti (B+C).
12. Composizione secondo la rivendicazione 11, in cui il catalizzatore viene utilizzato in quantità compresa tra lo 0,01% e lo 0,3% in peso rispetto alla somma dei pesi dei componenti (B+C).
13. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 12 in cui la reazione di transesterificazione viene condotta a valori di pressione compresi tra 60 mbar e 1030 mbar.
14. Composizione secondo la rivendicazione 13 in cui la reazione di transesterificazione viene condotta a valori di pressione compresi tra 60 mbar e 500 mbar.



15. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 14, in cui i tempi di reazione sono compresi tra 0,5 ore e 20 ore.
16. Composizione secondo la rivendicazione 15, in cui i tempi di reazione sono compresi tra 0,5 ore e 3 ore.
17. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui sono presenti uno o più additivi convenzionali quali, stabilizzanti all'ossidazione, alla luce ed al calore, lubrificanti, coloranti, pigmenti, assorbenti la luce ultravioletta ("UV-absorbers"), assorbenti le radiazioni infrarosse ("IR-absorbers"), e simili, in quantità totale comunque non superiore ad 1 parte in peso per ogni 100 parti in peso delle composizioni stesse.
18. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui sono presenti uno o più iniziatori di polimerizzazione, solubili nella composizione stessa ed in grado di generare radicali liberi in un ambito di temperature comprese tra 30°C e 120°C.
19. Composizione secondo la rivendicazione 18, in cui gli iniziatori di polimerizzazione appar-



20.11.99 lu

tengono alla classe dei perossidi.

20. Composizione secondo la rivendicazione 19, in cui i perossidi sono: dicicloesilperossidicarbonato, diisopropilperossidicarbonato, dibenzoilperossido, di-s-butil-perossidicarbonato,  
s-butil-cicloesilperossidicarbonato.
21. Composizione secondo la rivendicazione 18, in cui gli iniziatori di polimerizzazione sono i perchetali.
22. Composizione secondo la rivendicazione 21, in cui i perchetali sono: 1,1-di-(t-butilperossi)-cicloesano, 1,1-di-(t-butilperossi)-3,3,5-trimetil-cicloesano, 1,1-di-(t-amilperossi)-cicloesano, 1,1-di-(t-butilperossi)-2-metil-cicloesano, 1,1-di-(t-amilperossi)-2-metilcicloesano.
23. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 18 a 22, in cui la quantità di iniziatore utilizzata varia in un intervallo da 1 a 6 parti in peso per ogni 100 parti in peso di detta composizione.
24. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 18 a 23, che vengono trasformate nei relativi vetri organici operando a temperatura compresa tra 30°C e 120°C, con tempi di



polimerizzazione che possono generalmente variare tra 1 ora e 100 ore.

25. Vetri organici ottenuti dalla polimerizzazione delle composizioni di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.

---

26. Lenti oftalmiche e filtri solari, schermi protettivi, oblò di visualizzazione, collettori e pannelli solari e fotovoltaici, substrati per dischi ottici, pannelli per "displays", video-terminali ottenuti dalla lavorazione dei vetri organici di cui alla rivendicazione 25.

Milano, 6 Novembre 1998

LM.lm

il mandatario

Dr.ssa Maria Luisa Marchesi



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**